

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-264178

(43)Date of publication of application : 11.10.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/48

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 07-063830

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1995

(72)Inventor : NATTO HIDEKI  
AIDA KENSUKE

## (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve a discharge capacity, a charge/discharge cycle characteristic, and safety by using an amorphous compound, which is obtained by mixing and burning oxide or chalcogenide and silicon dioxide, as a negative electrode material in a nonaqueous electrolyte secondary battery.

CONSTITUTION: A nonaqueous secondary battery consists of a positive electrode active material, a negative electrode material, a separator, and a nonaqueous electrolyte containing lithium salt. A compound prepared by burning a mixture of composition MZ.pGO is desirable for the negative electrode material. MZ represents at least one kind of oxide of a substance selected from Sn, Ge, Pb, Sb, Bi, while GO represents an amorphous networking structure forming agent containing at least silicon dioxide. The compound prepared by burning contains a non-stoichiometric compound in which a ratio of oxygen is not stoichiometric, a compound with plural number of valence, and a heterogeneous compound. On the other hand, (p) representing a molar ratio between a lithium adsorption/ desorption site and a dispersion medium is set to be 0.33-2 desirably.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3579949

[Date of registration]

30.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-264178

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/48		H 0 1 M	4/48
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				D
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-63830

(22) 出願日 平成7年(1995)3月23日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 内藤 秀気

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 合田 健介

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【目的】 大きな放電容量、良好な充放電サイクル特性を有し、製造の容易な非水二次電池を提供する。

【構成】 負極材料、正極材料、セパレーター及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極材料が酸化物又はカルコゲナイドと二酸化珪素を混合焼成して得られる非水電解質二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極材料、セパレーター及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極材料が、酸化物又はカルコゲナイドと二酸化珪素を混合焼成して得られる非晶質化合物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 該負極材料が、二酸化珪素と、Sn、Ge、Pb、Sb、Biから選ばれる元素の酸化物の少なくとも一種とを混合焼成して得られる非晶質の複合酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 該セパレーターがエチレン成分を少なくとも2.0重量%以上含む多孔質フィルム又は布であることを特徴とする請求項1～2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 該セパレーターが厚み5 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高放電電位、高容量でサイクル性、保存性が良く、且つ安全性に優れた新規な非水二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯型のパソコンや携帯電話の普及に伴い、二次電池の高容量化に対する要望が強まっている。このため、高容量が可能なリチウム二次電池の開発が広範に行われている。

【0003】リチウム二次電池の開発当初より負極材料としては、高容量であるリチウム金属やリチウム合金が代表的であったが、デンドライト生成による発火や破裂の危険が伴う。このため、リチウムを挿入・放出することができる焼成炭素質材料が実用されるようになってきた。しかしながら炭素質材料は放電容量が小さいという欠陥があった。

【0004】更に、特開平6-275268号公報にはSnO、特開平6-325765号公報には珪素酸化物、特に珪素が4価以下の価数である珪素酸化物、特開平6-338325号公報には錫と他の元素の複合酸化物を負極材料として用いることが記載されている。これらの負極材料の中には、高放電電位かつ高容量のものもあるがサイクル性が不十分であった。更に、高容量のため、短絡などの異常による電池温度の急上昇や電池内容物の噴出などの事故が起きやすく、安全性確保が不十分である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、高放電電位、高容量でサイクル性が良く、安全性に優れた非水二次電池を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は、正極活物質、負極材料、セパレーター及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極材料が、酸化物又はカルコゲナイドと二酸化珪素を混合焼成して得られる非晶質化合物であることを特徴とする非水電解質二次電池により達成することができた。

【0007】以下本発明について詳述する。本発明の負極材料は、非晶質の、酸化物又はカルコゲナイドであり、電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCu K $\alpha$ 線を用いたX線回折法で2 $\theta$ 値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2 $\theta$ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 $\theta$ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0008】更に好ましい負極材料は、二酸化珪素と、Sn、Ge、Pb、Sb、Biから選ばれる元素の酸化物の少なくとも一種とを混合焼成して得られる非晶質の複合酸化物であり、次の組成MZ・pGOの混合物を焼成して得られた化合物である。ここでMZはSn、Ge、Pb、Sb、Biから選ばれる元素少なくとも一種の酸化物を表し、GOは少なくとも二酸化珪素を含む非晶質網目形成剤を表す。焼成して得られた化合物には、酸素との比率が化学量論的でない不定比化合物、複数の価数を有する化合物、不均化した化合物等も含む。pはリチウム吸脱着サイトと分散媒のモル比を表し、0.25～5、より好ましくは0.33～2である。

【0009】MZは、リチウムイオンの吸蔵放出にかかわる無機酸化物であり、電池の充放電反応時に、酸化還元反応を行うと同時にリチウムを配位し、リチウム吸脱着のサイトを提供すると考えられる。充放電サイクルの安定化の為に、このリチウム吸脱着サイトが媒体中に安定に分散している事が必要であり、非晶質網目形成剤GOが吸脱着サイトの分散媒の役割を果たすと考えられている。MZとしては、例えば、GeO、GeO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えばLi<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>であってもよい。これらの中でより好ましくはSnO、SnO<sub>2</sub>、GeOであり、これらを単独又は複合して用いる事が出来る。

【0010】非晶質網目形成剤GOは、MZと共に非晶質網目を形成するものであればよく、珪素化合物の他にB、P、Alの化合物を挙げる事が出来る。これの中で、上記MZと共に焼成した後、酸化物となって非晶質



A1、As、Sbの化合物3種以上を所定量混合し、後述の焼成条件で焼成せしめればよい。本発明の化合物には、焼成時に生じる不定比化合物や不均化反応によって生じる価数の異なる元素をも含む。

【0018】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分4℃以上2000℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは6℃以上2000℃以下である。とくに好ましくは10℃以上2000℃以下であり、かつ焼成温度としては250℃以上1500℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは350℃以上1500℃以下であり、とくに好ましくは500℃以上1500℃以下であり、かつ焼成時間としては0.01時間以上100時間以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5時間以上70時間以下であり、とくに好ましくは1時間以上20時間以下であり、かつ降温速度としては毎分2℃以上10℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは4℃以上10℃以下であり、とくに好ましくは6℃以上10℃以下であり、特に好ましくは10℃以上10℃以下である。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版 1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善 1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0019】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。本発明に用いる一般式(1)~(3)で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましく、1.0~30μmが特に好ましく、2.0~20μmがさらに好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが

好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0020】実施例に於いて示したように、二酸化珪素を含み非晶質網目構造化した本発明の負極材料を用いることにより、高容量で且つサイクル性の良い電池をつくることができる。しかしながら、これらの高容量の電池は、強制放電等の誤使用により起因した外部短絡等により異常電流が流れ、内部温度の著しい上昇や内容物の噴出や電池缶の破裂などの事故を起こすことがある。これらを防止するため、安全弁の組み込みや、PTCなどの電流遮断素子の組み込みなどの工夫がされているが、発熱に対しては本質的な解決になっていない。本発明に於いては、安全性の向上のために上記の負極材料と以下に記載するセパレーターとを組み合わせる用いるのが好ましい。

【0021】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔または隙間のある材料が用いられる。更に安全性向上のためには、80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗をあげ、電流を遮断する機能を持つことが必要である。これらの隙間の閉塞温度は90℃以上180℃以下、より好ましくは110℃以上170℃以下である。隙間の作り方は、材料によって異なるが公知のいずれの方法であっても良い。多孔質フィルムの場合には、孔の形状は通常円形や楕円形で、大きさは0.05μmから30μmであり、0.1μmから20μmが好ましい。更に、延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であっても良い。布の場合には、隙間は繊維間の空隙であり、織布、不織布の作り方に依存する。これらの隙間のしめる比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。

【0022】本発明のセパレーターは、5μm以上100μm以下、より好ましくは10μm以上80μm以下の微多孔性のフィルム、織布、不織布などの布である。本発明のセパレーターは、エチレン成分を少なくとも20重量%含むポリマーが好ましく、特に好ましいのは30%以上含むものである。エチレン以外の成分としては、プロピレン、ブテン、ヘキセン、フッ化エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アセタール化ビニルアルコールがあげられ、プロピレン、フッ化エチレンが特に好ましい。微多孔性のフィルムは、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマーやエチレン-ブテン共重合ポリマーからなるものが好ましい。さらに、ポリエチレンとポリプロピレン、ポリエチレンとポリ4フッ化エチレンを混合溶解して作ったものも好ましい。不織布や織布は、糸の径が0.1μmから5μmで、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン1共重合ポリマー、エチレン-メチルブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルペンテン共重合ポリマ

一、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン繊維系からなるものが好ましい。これらのセパレーターは、単一の材料であっても、複合材料であっても良い。特に、孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したもの、微多孔フィルムと不織布、微多孔フィルムと織布、不織布と紙など異なる形態の材料を複合したものが特に好ましい。本発明のセパレーターは、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維や、二酸化珪素、ゼオライト、アルミナやタルクなどの無機物の粒子を含んでいても良い。更に空隙や表面を界面活性剤で

【0023】本発明の非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。本発明で用いられる正極活物質は、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であればよいが、特に、遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲナイドから選ばれる。特に遷移金属酸化物が好ましく、更にリチウムを含む遷移金属酸化物が特に好ましい。

【0024】本発明で用いられる好ましい遷移金属としてはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Wを挙げることができ、これら遷移金属の化合物の中では、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、酸化鉄、酸化モリブデン、硫化モリブデン、酸化コバルト、硫化鉄、硫化チタンなどが好ましい。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。又、リチウムを含む遷移金属酸化物として用

【0025】リチウム化合物や遷移金属化合物の他に、一般に、 $Ca^{2+}$ のようにイオン伝導性を高める化合物、あるいは、P、B、Siを含むような非晶質網目形成剤（例えば、 $P_2O_5$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ など）と混合して焼成しても良い。また、Na、K、Mgなどのアルカリ金属イオンおよび/またはSi、Sn、Al、Ga、Ge、Ce、In、Biなどを含む化合物と混合して焼成しても良い。リチウムを含む遷移金属酸化物は、例えば、リチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することができる。本発明で用いられる好ましい正極活物質の具体例は、特開昭61-5262号公報、米国特許第4、302、518号明細書、特開昭63-299056号、特開平1-294364号、特公平4-30146号、米国特許第5、240、794号、同5、153、081号、特開平4-328、258号、特開平5-54、889号等に記載されている。代表的な化合物を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xCo_{1-x}Ni_xO_2$ 、 $Li_xCo_{1-x}V_xO_2$ 、 $Li_xCo_{1-x}Fe_xO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xMn_{1-x}O_2$ 、 $Li_xMn_{1-x}Co_xO_2$ 、 $Li_xMn_{1-x}Ni_xO_2$ 、 $Li_xMn_{1-x}V_xO_2$ 、 $Li_xMn_{1-x}Fe_xO_2$ 、 $Li_xCo_{1-x}B_xO_2$ 、（ここで $x=0.05\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=0.85\sim0.99$ 、 $z=1.5\sim5$ ）があげられる。

【0027】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60、867号の段落0035、特開平7-14、579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0028】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは、 $0.1\sim50\mu m$ が好ましい。 $0.5\sim30\mu m$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01\sim50m^2/g$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどにより処理することが挙げられる。また、負極材料の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設けるなどにより処理することが挙げられる。また、正極活物質や負極材料は水洗などの精製工程を経てもよい。

【0029】電極合剤には、導電剤、結着剤、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませ

ることができる。これらの導電剤のなかで、アセチレンブラック、グラファイトとアセチレンブラックの併用が特に好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0030】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でもよい。

【0031】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0032】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種ま

たは二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ 、 $(1,2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ 、低級脂肪族カルボン酸イオン、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、クロロラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができる。なかでも環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませることが好ましい。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを含ませることが好ましい。またエチレンカーボネートのほかに、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、および/あるいは $\text{LiPF}_6$ を含む電解質が好ましい。それらの支持塩では、 $\text{LiPF}_6$ を含ませることが特に好ましい。

【0033】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

【0034】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_2\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_4$ 、硫化リン化合物などが有効である。

【0035】有機固体電解質では、ポリエチレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキシド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0036】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ビリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グリム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニンイミン染料、 $N$ -置換オキサゾリジノンと



N, N'-置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、AICl<sub>3</sub>、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げるができる。

【0037】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

【0038】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが用いられる。

【0039】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、偏平、角などいづれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極材料の合剤はベレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのベレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~10

0m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライブでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000μmが特に好ましい。

【0040】ベレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ベレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。正極シートに対する負極シートとの幅の比率は、0.9~1.1が好ましい。特に、0.95~1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

【0041】該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの炭酸塩などがあげられる。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金



属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0042】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、サブノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、他の二次電池や太陽電池あるいは一次電池と組み合わせることもできる。

#### 【0043】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 【0044】合成例-1

所定量の一酸化錫、二酸化珪素、酸化アルミニウム、三酸化二ホウ素、五酸化磷を乾式混合し、アルミナ製するつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温した。1150℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、これを粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、組成分析により平均粒径5.5μmの $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を得た（化合物A）。この化合物は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法において2 $\theta$ 値で27°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 $\theta$ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られず、非晶質物質であることを確認した。化合物Aと同様にして $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{O}_2$ （化合物B）、 $\text{SnSiO}_3$ （化合物C）を作り、同様な方法で非晶質であることを確認した。比較用の化合物として、一酸化珪素と、一酸化錫の所定量を混合焼成して、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{O}$ （化合物d）、更に、市販の一酸化錫を比較用の化合物eとした。これらはいずれも結晶性の化合物であった。

【0045】セパレーターとして以下のものを準備した。

S-1：厚み50μm、気孔率63%のポリエチレンフィルム。

S-2：厚み50μm、気孔率62%のエチレン-プロピレン共重合フィルム（エチレン50重量%）。

S-3：厚み25μm、気孔率66%のポリエチレンフィルムと、厚み25μm、気孔率62%のポリプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルム。

10 S-4：平均繊維径1μmのポリエチレン糸と、同重量の平均繊維径1μmのポリプロピレン糸からなる厚み50μmの不織布

S-5：平均繊維径1μmのポリエチレン糸30重量%と、平均繊維径1μmのポリプロピレン糸70重量%からなる厚み50μmの不織布

S-6：エチレンが20重量%であること以外はS-2と同じ。

S-7：平均繊維径1μmのポリエチレン糸20重量%と、平均繊維径1μmのポリプロピレン糸80重量%からなる厚み50μmの不織布

本発明外のセパレーターとして次のものを準備した。

SC1：平均繊維径1μmのポリエチレン糸10重量%と、平均繊維径1μmのポリプロピレン糸90重量%からなる厚み50μmの不織布

SC2：厚み50μm、気孔率62%のポリプロピレンフィルム。

SC3：エチレンが10重量%であること以外はS-2と同じ。

#### 【0046】実施例1

30 負極材料として、化合物1-Aを86重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビリニデンの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ18μmの銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さで切断して帯状の負極シートを作製した。負極シートの厚みは124μmであった。正極材料として、 $\text{LiCoO}_2$ を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス圧縮成形後切断して帯状の正極シートを作成した。正極シートの厚みは280μmであった。上記負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空気中で150℃2時間脱水乾燥した。

50

【0047】次に、脱水乾燥済み正極シート（5）、セパレーター（3）、脱水乾燥済み負極シート（4）およびセパレーターの順で積層し、渦巻き状に巻回し最外周をテープ止めた巻回体を作成した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施したステンレス製の有底円筒型電池缶（2）に収納した。1L当たりLiPF<sub>6</sub>とLiBF<sub>4</sub>を各々0.9、0.1mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2:2:6容量混合液からなる電解質を電池缶に注入した。注入後直ちに正極端子を有する電池蓋（8）をガスケット（1）を介してかしめて封口し、円筒型電池D-1からD-3を作製した。尚、正極端子（8）は正極シート（5）と、電池缶（2）は負極シート（4）とあらかじめリード端子により接続し \*

①番号	②負極材料	③セパレーター	④放電容量	⑤サイクル性	⑥弁開放
D-1	化合物A	S-1	485	310	無し
D-2	同上	S-2	490	320	無し
D-3	同上	S-3	510	360	無し
D-4	同上	S-4	515	345	無し
D-5	同上	S-5	512	335	無し
D-6	同上	SC1	475	295	開放
D-7	同上	SC2	480	330	開放

以上の結果から、本発明の負極の化合物Aを用いた電池の性能はセパレーターの種類に依存し、本発明外のセパレーターを用いると外部短絡試験で弁が開放し、内容物が噴出するのに対し、本発明のセパレーターとの組み合わせでは異常の起きないことがわかる。本発明のセパレーターの中では、特にS-3の複合型のセパレーターを※

①番号	②負極材料	③セパレーター	④放電容量	⑤サイクル性	⑥弁開放
D-3	化合物A	S-3	510	360	無し
D-7	同上	SC2	480	330	開放
D13	化合物B	S-3	520	370	無し
D14	同上	SC2	480	315	開放
D15	化合物C	S-3	465	235	無し
D16	同上	SC2	450	240	開放
D17	化合物d	S-3	520	35	開放
D18	同上	SC2	505	40	開放
D19	化合物e	S-3	570	15	開放
D20	同上	SC2	545	15	開放

以上の結果から、負極材料として、二酸化珪素を用いない本発明外の材料を使用するとサイクル性が著しく劣り、安全性も確保できていないことがわかる。★

①番号	②負極材料	③セパレーター	④放電容量	⑤サイクル性	⑥弁開放
D-1	化合物A	S-1	485	310	無し
D-2	同上	S-2	490	320	無し
D21	同上	S-6	485	315	無し
D22	同上	SC3	485	325	開放
D-7	同上	SC2	480	330	開放
D-4	同上	S-4	515	345	無し
D-5	同上	S-5	512	335	無し

＊た。図2に円筒型電池の断面を示した。なお、（7）は安全弁であり、電池缶内の圧力が15kgf/cm<sup>2</sup>を越えると弁が開くように設定してある。負極材料を化合物A～e、セパレーターをS-1～S-5に変更して下表の電池を作った。充放電テストの条件は、4.3～2.7V、1mA/cm<sup>2</sup>とした。更に4.5Vに充電した電池を外部短絡させ、短絡時の状況を調べた。これらの結果を、下表に示した。

【0048】略号の説明 ①：電池番号、②：負極材料、③：セパレーター、④：第5回放電容量（負極材料1g当たりのmAh）、⑤：充放電サイクル性（第一回目の容量の85%になるサイクル数）、⑥：外部短絡時の安全弁開放の有無

※用いると特に良い結果の得られることもわかった。更に、本発明外の負極材料の化合物eを用いた場合は、どのセパレーターを用いても外部短絡試験では差がなく、本発明の負極材料に特有であることがわかった。

#### 【0049】実施例2

実施例1と同様にして以下の結果を得た。

#### ★【0050】実施例3

実施例1と同様にして以下の結果を得た。

17					18
D23	同上	S-7	500	315	無し
D-6	同上	SC1	475	295	開放

以上の結果から、本発明のセパレーターは、エチレン成分が20重量%以上必要なことがわかる。

#### 【0051】実施例4

セパレーターS-2の厚みを100 $\mu$ m、125 $\mu$ m、150 $\mu$ mに変更する以外は同様にして、セパレーターS-8~10を作った。これらのセパレーターを用いて実施例3と同様な実験を行ったところ、S-9、S-10を用いた電池では放電容量が低下した。更に0℃の環境下で放電実験を行ったところ、S-9、S-10を用いた電池での放電容量低下が著しく、セパレーターの厚みは100 $\mu$ m以下が好ましいことがわかった。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明のように、非晶質酸化物を用いた負極とエチレンを少なくとも20重量%含むセパレーターとを組み合わせるにより、高放電容量と優れた充放電サイクル特性を与え、安全性にも優れた非水\*

\*二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 ガasket
- 2 電池缶
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 電解液
- 7 安全弁
- 8 正極端子
- 9 PTC素子
- 10 封口板
- 11 絶縁リング

【図1】

